

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ W, Mo, Mn, Cu, Si В ФЕРРОВОЛЬФРАМЕ

Бунаков А.В.^{1*}, Пупышев А.А.¹, Евдокимова О.В.², Шуняев К.Ю.²

¹)Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²)Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: bynui@mail.ru

Ферровольфрам является дорогим легирующим компонентом, используемым при производстве стали, поэтому контроль его состава является важной задачей. Предложенные в ГОСТ 14638-81 гравиметрические, титриметрические и спектрофотометрические методики определения основных компонентов ферровольфрама трудоемки и длительны. Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) широко распространен в контроле металлургических объектов благодаря своей экспрессности, экономичности и простоте выполнения экспериментов. Поэтому целью исследований являлась разработка методики определения W, Mo, Mn, Cu и Si в ферровольфраме рентгено-флуоресцентным методом с метрологическими показателями, удовлетворяющими ГОСТ 14638-81. Объектами анализа были стандартные образцы ферровольфрама с различным содержанием основных компонентов: W 70.74–82.9, Mo 0.56–5.39, Mn 0.06–0.31, Cu 0.015–0.17 и Si 0.35–0.73 мас. %.

Подготовку проб ферровольфрама проводили способом прессования исследуемых образцов с воском в соотношении 5:1 соответственно. Спрессованные таблетки анализировали с помощью волнового дисперсионного спектрометра S4 Explorer фирмы Bruker с родиевой рентгеновской трубкой с максимальной мощностью 1 кВт.

На первой стадии оптимизации операционных параметров были выбраны аналитические линии ($W\text{L}\alpha_1$, $\text{MoK}\alpha_1$, $\text{MnK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{SiK}\alpha_1$), кристалл-анализаторы (для Si – PET, для W, Mo, Mn и Cu – LiF 200), детекторы (для Si – проточно-пропорциональный, для W, Mo, Mn и Cu – сцинтилляционный).

Для выбора оптимальных условий возбуждения спектров проводили многофакторное планирование эксперимента. Для вольфрама, как макрокомпонента, в качестве параметра оптимизации, обеспечивающего высокую точность анализа, использовали среднеквадратичное отклонение результатов измерений. Для марганца, молибдена, меди и кремния в качестве параметра оптимизации, обеспечивающего наилучшую чувствительность определений, использовали интенсивность аналитических линий за вычетом фона. В качестве варьируемых факторов были выбраны напряжение и сила тока, подаваемые на рентгеновскую трубку, а также время набора импульсов. В результате были найдены оптимальные операционные параметры рентгеновской съемки элементов: W (напряжение на трубке 40 кВ, ток на трубке 25 мА, экспозиция 40 с); Mo (42.5 кВ, 23 мА, 70 с); Mn и Si (31.5 кВ, 31 мА, 70 с); Cu (33 кВ, 30 мА, 60 с).

Для учета матричных помех использовали альфа-коррекцию. Так, например, при определении вольфрама ввели поправку на Fe, Al и Mo; молибдена и кремния – Fe, W; марганца и меди – Al, Fe. Это позволило получить минимальное стандартное отклонение результата количественного анализа для каждого анализируемого элемента: W 0.44, Mo 0.068, Mn 0.0032, Cu 0.0035 и Si 0.017 мас.%. Были получены градуировочные графики для элементов в исследуемом диапазоне.

Таким образом, была проведена оптимизация операционных параметров, найдены оптимальные условия возбуждения и регистрации спектров, разработана методика рентгено-флуоресцентного определения вольфрама, молибдена, марганца, меди и кремния в ферровольфраме.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН. №12-Р 3-1004.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ SrF

Зайцева П.В.^{*}, Курмачев Ю.А., Пупышев А.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: zaitcevapolina@gmail.com

Одновременно с разработкой экспрессных методик молекулярно-абсорбционного определения фтора в различных объектах анализа с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра (HR CS AAS) возникла потребность изучения механизма образования его двухатомных молекул MeF. Знание этого механизма необходимо для проведения градуировки, учета и устранения матричных помех, улучшения метрологических показателей анализа. Первые исследования механизма образования молекул SrF, выполненные только экспериментально [1], показали малоинформативность и неоднозначность получаемой информации.

Термодинамическое моделирование термохимических процессов стадии высушивания пробы, стадий пиролиза и испарения при внесении растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на платформу графитовой печи выполнено с использованием программного комплекса HSC 6.1 с собственным банком термодинамических данных. Условия моделирования соответствовали экспериментальным данным [1]. Расчеты показали, что в случае совместного внесения $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NaF на один участок платформы уже на стадии высушивания пробы возможно протекание обменной реакции с образованием конденсированного $\text{SrF}_2^{\text{с}}$. На стадии пиролиза в зоне поверхности пробы прогнозируются потери фтора в газовую